

② 公開特許公報 (A) 昭61-86259

⑤ Int. Cl.

B 32 B 27/18
C 08 J 7/04
G 02 B 1/04
1/10

識別記号

庁内整理番号

7112-4F
7446-4F
7915-2H
8106-2H

⑥ 公開 昭和61年(1986)5月1日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全1頁)

⑧ 発明の名称 表面硬化膜を備えたプラスチック部材

⑨ 特 願 昭59-208301

⑩ 出 願 昭59(1984)10月5日

⑪ 発 明 者 舘 岡 康 雄 横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会社内
⑫ 発 明 者 上 村 隆 三 横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会社内
⑬ 発 明 者 佐 川 孝 俊 横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会社内
⑭ 出 願 人 日産自動車株式会社 横浜市神奈川区宝町2番地
⑮ 代 理 人 弁理士 杉村 晃秀 外1名

明 細 書

1. 発明の名称 表面硬化膜を備えたプラスチック部材

2. 特許請求の範囲

1. プラスチック基体上に、低ブリード性紫外線吸収剤を0.5～50重量%含有するプライマー層とハードコート層より成る表面硬化膜を有することを特徴とする表面硬化膜を備えたプラスチック部材。
2. プラスチック基体がプラスチックレンズである特許請求の範囲第1項記載のプラスチック部材。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

この発明は優れた耐候性を有する表面硬化膜を備えたプラスチック部材、特に高強度、高耐久性を有するプラスチック部材に関するものである。

(従来の技術)

従来、プラスチック基体上に表面硬化膜を備えたプラスチック部材は、自動車用部品材料、建築

材料、テレビジョンブラウン管のカバー等広い範囲で用いられている。このようなプラスチック部材としては、例えば第6図に示すものがある。このプラスチック部材は、プラスチック基体1であるポリカーボネート(PC)板上にプライマー層2、その上に紫外線吸収剤3が含まれたハードコート層4が塗布され、表面硬化膜が形成されたものである。また特にプラスチック基体1としてプラスチックレンズが用いられる自動車ランプ用などの表面硬化膜を有するプラスチックレンズでは耐擦傷性能を向上させるためにアクリル系やシリコン系のハードコート剤によりハードコート層が形成されている。

(発明が解決しようとする課題点)

このようなプラスチック部材にあつては、表面硬化膜の耐候性がサンシャインユニバースターで2000時間程度が限界であり、この2000時間という性能は自動車部品の場合通常は使用に充分認められるが、自動車の窓、ヘッドランプ窓の透明度が要求されるが被覆品としては一般の耐久

性が要求されていた。

発明者らは上記要求を解決するため鋭意研究を行つたところ、紫外線吸収剤がハードコート層に含まれ且つ紫外線吸収剤としてブリード性の大きいものが使用されており、表面硬度を上げようとすると耐久性が下がり、耐久性を上げようとすると表面硬度が下がるため、この表面硬度との関係から紫外線吸収剤を多量に含ませることができないことおよび表面硬化膜の耐久性にはハードコート層に含まれる紫外線吸収剤のブリード性が大きく影響していることを知見した。

(問題を解決するための手段)

発明者らは上記知見に基づき更に研究の結果、表面硬化膜のプライマー層にブリード性の低い紫外線吸収剤を特定量含ませることにより、耐候性が優れた表面硬化膜を有し、高硬度、高耐久性のプラスチック部材が得られることを確かめた。

従つてこの発明の表面硬化膜を備えたプラスチック部材は、プラスチック基体上に、低ブリード性紫外線吸収剤を含有するプライマー層とハード

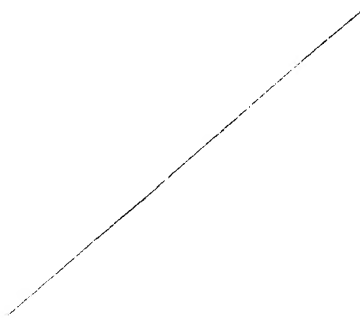
コート層より成る表面硬化膜を有することを特徴とする。

この発明に用いられるプラスチック基体としては、ポリカーボネート樹脂、アクリル樹脂、ABS樹脂、ジエチレングリコールビスアリルカーボネート(CR-39)、ポリメシテル、ナイロン、ポリスチレン、ポリサルフォン等のすべての樹脂から形成した任意の形状の成形物を用いることができ、この上に塗布するプライマーとしてはアクリル系、シリコン系、ウレタン系等のすべてのプライマーをプライマー層として用いることができる。

この発明においては、このプライマー層にブリード性の低い紫外線吸収剤を含有させることを特徴とするもので、発明者らが紫外線吸収剤のブリード速度と蒸気圧との関係を探ったところ第2図に示すようになり、 100°C の蒸気圧が 1×10^{-5} KPa以下の紫外線吸収剤を使用すると効果が大きいことが判明した。第2図のブリード速度 $5 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{hr}$ 以下でサンシャインウエザオメーターでの

耐久時間3000時間が達成された。

代表的紫外線吸収剤を次の第1表に示す。第1表に示すNo.6, 7, 8および12の 100°C の蒸気圧が 10^{-5} KPa以下である低ブリード性のトリアゾール系紫外線吸収剤が好ましく使用される。



第 1 表

№	紫外線吸収剤名	天向薬品の対象量	化学薬品の対象量	チンキ剤の 対象量	色 調	溶解性	100°Cの蒸気圧	プライマーへの溶解 されたときの性能	備 考
1	2,4-ジ-tert-ブチル-フェニル-3',5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシベンゾエート	Valosorb 80	Sunscreen 400	チンビン120	白	435 190	小	—	溶解せず
2	p-tert-ブチル-フェニル-アクリレート	—	90	—	—	270 80	有	—	溶解せず
3	2,4-ヒドロキシ-ベンゾアエノン	—	100	—	—	214 140	有	1.7×10^{-4} KPa	2000 時間で 剝離
4	2-ヒドロキシ-4-メトキシ-ベンゾアエノン	—	110	Sunscreen 110	—	228 60	有	4.8×10^{-4} KPa	2100 時間で 剝離
5	2-ヒドロキシ-4-n-オクトキシ-ベンゾアエノン	—	130	—	—	328 45	有	3.2×10^{-5} KPa	2200 時間で 剝離
6	2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-tert-ブチル-メチルフェニル)-5-クロロベンゾリアゾール	—	550	—	—	315.5 127	小	1.0×10^{-4} KPa	2500 時間で 剝離
7	2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-tert-ブチル-フェニル)-5-クロロベンゾリアゾール	—	580	—	—	358 154	小	4.1×10^{-6} KPa	2800 時間で 剝離
8	2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-tert-ブチル-フェニル)ベンゾアゾール	—	582	Sunscreen 320	チンビン320	淡黄 328 152	小	5.2×10^{-6} KPa	2500 時間で 剝離
9	2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-tert-ブチル-フェニル)ベンゾアゾール	—	591	—	—	351 77	小	—	溶解せず
10	エチル-2-シアノ-3,3-ジフェニル-アクリレート	—	910	—	—	277 95	小	1.5×10^{-3} KPa	密着性低下
11	ニッケルジブチル-ジチオカルバメート	—	—	Antigene NBC	—	486 85	小	—	溶解せず
12	2-(2'-ヒドロキシ-3,5-ビス(4,4'-ジメチルフェニル)フェニル)ベンゾリアゾール	—	—	チンビン000	白	447 135	小	1.6×10^{-7} KPa	3800 時間で 剝離

*a) 一般に紫外線吸収剤のブリード性は蒸気圧で表わされる。発明者らによると蒸気圧の小さい化合物などが蒸気圧の大きい化合物より低い性能であつた。性能は100°Cの蒸気圧と相関が大きかつた。
 *b) 1.0×10^{-4} KPa以下の紫外線吸収剤で2,500時間以上の性能が得られる。
 *c) 含有量はプライマー固形分に対して各10重量%とする。

上記紫外線吸収剤のプライマーへの添加量はプライマー固形分に対し0.5～5.0重量%の範囲が好ましく、0.5重量%未満では添加した効果がなく、5.0重量%を越すとプライマーの性能を低下させるので好ましくない。

次にこの発明で使用するハードコート剤としては、シリコン系ハードコート剤、例えばトスガード(東芝シリコン社製)、MR-3(三菱瓦斯化学社製)等、メタミン系ハードコート剤、例えばMG67(帝人化成(株)製)等、アクリル系ハードコート剤、例えば(藤倉化成(株)製)等のすべてのハードコート剤を用いることができる。従来用いられているハードコート剤には高ブリード性紫外線吸収剤が含まれているが、この発明においては、必ず含まれる必要はない。

(実施例)

この発明を次の実施例につき説明する。

実施例 1

紫外線吸収剤としてチンビン320を東芝シリコン900、5%と、トルエン20重量%、酢酸エチル

ル40重量%および特ゴム揮発油40重量%から成る溶剤95%を常温で20分間かき混ぜて混合し、次いで東芝シリコン社製PE91(固形分熱可塑性アクリルポリマー、溶剤エチルセロソルブ、セロソルブアセテート)と1:1の割合で混合し、常温で20分間かき混ぜてプライマーを調製した(紫外線吸収剤はプライマー固形分に対し5重量%であつた)。

次に、ポリカーボネート基板をフロンで浄化した後、15分間超音波洗浄し、更に15分間超音波洗浄により前処理した。この基板上に25°C、相対湿度(RH)45%以下の条件下で次のようにして表面硬化膜を形成した。即ち先ず基板上に前記プライマーをスプレー法により膜厚1.25μmを成し、25分間放置し乾燥し、プライマー層を剥した。このプライマー層はスプレー法によらず浸漬法、刷り塗り法等によつて塗布することも可能で、1～2μmの範囲の膜厚で塗布すればよい。

次にこのプライマー層上に東芝シリコン社製トスガード520(固形分クロロタル酸シリカ、

メチルシロキサンロキサン、有機エタノール、イソエタノール、セロソルブアセテート)を流し塗り広げ、膜厚 9μ を塗布し、20分間放置し風乾しハードコート層を設けた。このハードコート層は流し塗り法以外に浸漬法、スプレー法によつて塗布することが可能で5~10 μ の範囲の膜厚で塗布すればよい。

このようにしてプライマー層とハードコート層の設けられた基板を120℃で60分焼付け処理し、第1図に示す表面硬化膜を有するポリカーボネート板を得た。

次に比較のためプライマー層に従来品の紫外線吸収剤エビナール400(100℃の蒸気圧 1.7×10^{-6} KPa)を添加したことを除いて同様にしてポリカーボネート板を作製した。

これらの2種類のポリカーボネート板につき性能を評価し、結果を次の第2表に示す。

第2表

項目	試験方法	実例	比較例
紫外線吸収剤のブリード性	330 nmの吸収波長の移動速度比	0.65	1
表面硬度	*b) JIS K 6802 炭素鋼 CS-10F 回転速度 70 rpm 回転数 100 回転後	3.0	3.1
度落砂試験	*b) ASTM-D -698	5.2	5.1
耐候性	サンシャイン ウェザー メーター ブラックパネル温度13℃ ライトタイム 102分 降雨タイム 18分	3300時間 で割裂	2000時間 で割裂
	デュロメータ 光コントロール ウェザーメーター 照射タイム 70℃ 8時間 エネルギー 2.8mWh/cm ² /sec 暗置タイム 50℃ 4時間	1200時間 で割裂	700時間 で割裂
黄変度	サンシャイン ウェザーメーター 600時間 後の4YI値	10	25
膜厚	電顕の断面写真による測定	10.25	10.25

*b) 数値は試験後のヘイズ変化値

上表中紫外線吸収剤のブリード性の試験方法は330 nmの波長の吸光度の移動速度を調べるもので、紫外線吸収剤が膜に十分残つて有効な働きを示す場合この移動速度が遅くなる。実施例のものは比較例のものより約1.6倍向上している。

落砂試験はASTM-D698に準じ、635 μ mの高さから80番のカーボランダムを毎分200g~250gの量で落としヘイズ値(全光線透過率に対する紫外光線透過率の割合)を測定した。

第2表からわかるように従来の硬化膜に比較して表面硬度等が変わることなく、耐久性能はサンシャインウェザーメーター測定値から2倍近く向上した。また黄変性に関しては第2表より比較例品ではサンシャインウェザーメーター2000時間時黄変度が2.5で、肉眼ではつきり黄ばみが観察される品質性が低いが、本実施例品では1で黄ばみは観察されず、黄変化に対しても大きな効果があることがわかる。また2000時間から3000時間の紫外線照射の黄化を調べたところ、第2表の値より黄化の量から見るようにブリード効果が

比較例のものに較べて2/3になつてゐることが明らかである。

次に上記プライマー膜厚と紫外線吸収剤、2-(2-ヒドロキシ3,5-ビス(α,α -ジメチルベンジル)フェニル)のプライマー面形分に対する割合と耐久性能との関係調べ、得た結果を第4図に示す。第4図からわかるように、プライマー膜厚と紫外線吸収剤の種: {プライマー膜厚(μ)} \times {紫外線吸収剤の割合(重量%)}が3から200の場合に耐久性が3000時間以上となり良好な結果が得られる。

実施例2

オスビン900、5gを、トルエン15g、酢酸エチル40g、特級揮発油45gを混ぜた混合液に溶解した。この溶液と、三菱瓦斯化学(株)製シリコン系ハードコート剤MR-3のプライマー600gとをよく混合し、実施例1と同様の処理した基板、エポキシガラス(三菱瓦斯化学(株)製、特級グレード)に、実施例1の割合と同等の条件で流し塗り(浸漬法でも可)により塗

厚8μを塗布し、30分放置し乾燥し、110℃で20分焼付処理した後、ハードコート剤MR-3を流し塗り法（浸漬法でも可）で塗布し、20分放置し乾燥し、120℃で100分焼付を行い、表面硬化膜を有するニービロンガラス板を得た。

比較のためプライマー層に紫外線吸収剤を含ませる従来品のニービロンガラス板を作製した。

これらのニービロンガラス板につき耐候性能を調べたところ従来品ではサンシャインウニゾオメーター500時間でクラックが発生したが、本実施例品では3000時間でも異常がなく、実に6倍以上も向上した。また表面硬度は従来品、本実施例品ともテーパー摩耗試験後（荷重各500g、摩耗輪CS-10、70rpm、100回転後）のヘイズ値で7.0と変化しなかった。

実施例3

プラスチック基体として、第5図に示すヘッドランプ6のポリカーボネート樹脂より成るレンズ基体7を用いた以外は実施例1と同様にしてプラスチックレンズを作製した。

リコーン社製ハードコート剤、プライマー：PH91）が塗布されたプラスチックレンズを後援資市夏島町の日産自動車材料研究所の屋上にて曝露試験を行い、この試験とサンシャインウニゾオメーターによる試験との相関を第3表に示す。

第 3 表

試験法 サンプル	曝露試験	サンシャイン ウニゾオメーター	Q.U.V
ARC-6313	9ヵ月 63%剥離	200時間 60%剥離	200時間 完全剥離
同 上		200時間 40%剥離	200時間 完全剥離
SEC-1000	15ヵ月 2%剥離	400時間 20%剥離	400時間 12%剥離
MR4000		200時間 剥離開始	200時間 剥離開始
S-114	15ヵ月 バス*1	1200時間 完全剥離	500時間 クラック発生
トスガード10	同 上	1450時間 完全剥離	1000時間 完全剥離

*1 … バスとは外観を見て白濁、クラックがないこと、
経年曝露試験で100/100のこと。

次に比較のため市販のヘッドランプレンズとしてのプラスチックレンズを作製した。すなわち、三菱レーヨン（株）製のアクリル系のハードコート剤を4μ厚塗布したプラスチックレンズを作製した。

この発明のプラスチックレンズは第1表に示したと同様の性能を有した。この結果比較のためのレンズに対して耐擦傷性能で8倍、耐久性能で1.7倍以上の樹脂被ヘッドランプレンズが得られた。

次に比較のためハードコート剤としてARC-6313（ダウコーニング社製、シリコン系ハードコート剤、プライマーと一組になつていゝもので紫外線吸収剤は入っていない）、SHC-1000（GE社製シリコン系ハードコート剤、プライマーと一組になつていゝもの）、MR4000（GE社メラミン系ハードコート剤、プライマーと一組になつていゝもの）、S-114（帝人化成（株）製シリコン系ハードコート剤、プライマー：プライマー5）、トスガード510（東芝シ

第3表より、サンシャインウニゾオメーター300時間が約1年に相当することが判る。従つて従来の2000時間級ハードコート剤では5～6年程度の耐久性しかなく、自動車のヘッドランプレンズの要求耐久性能を満たしてゐない。

次に表面硬度をスチールワール試験により測定した。即ち0000番のスチールワール5gをとり、見掛けの接触面積が0.64cm²になるようにするため、これを荷重をかけながら往復させ何の硬度を測定した。この試験で、自動車のヘッドランプとして必要な表面硬度は、荷重272920往復に相当する値を基準とするが、前記本実施例のレンズでは850920往復以上でも傷がつかなかった。

実施例4

プライマーとして東芝シリコン社製PH91（固形分高可塑性アクリルポリマー、含有ニッケル・クロム、ジメチルアルコール）を用いたものは実施例1の基台と同様にしてヘッドランプの耐擦傷剤・スラビン90を固形分に対し8重量部

合ませてプライマーを作製した。

次に光重合剤入りポリメチルメタクリレート製レンズを基体とし、このレンズをアセトンで洗浄した後、15分間超音波洗浄し、更に15分間蒸気洗浄により前処理した。次いで前記プライマーをスプレー法（浸漬法、流し塗り法でも可）によりレンズ表面に膜厚1.0～2.0μm塗布し、30分間放置し、風乾した後90℃で30分焼付を行うプライマー層を設けた。

次にこのプライマー層上にトスガード510をスプレー法（浸漬法、流し塗り法でも可）により膜厚5.0～10.0μm塗布し、30分放置、風乾した後、90℃で180分焼付を行い、ライト自動点消灯用受光窓として用いられるレンズを作製した。このレンズの性能を従来品（三菱レーヨン製アクリレートベース、紫外線吸収剤、2-ヒドロキシ-4-*n*-オクトキシベンゾフェノン）の性能と比較し第4表に示す。

有させた組成としたため、従来不可能とされてきた表面硬度と耐久性の両立を可能とし、特に基体としてプラスチックレンズを用いる場合には実用に耐える高硬度かつ高耐久性のプラスチックレンズを作製することができるという効果が得られる。

4. 図面の簡単な説明

第1図はこの発明の一例プラスチック部材の断面図、

第2図は紫外線吸収剤のブリード速度と蒸気圧の関係を示す曲線図、

第3図は紫外線吸収剤のブリード性能を示す線図、

第4図は2-（2-ヒドロキシ3,5-ビス（ α , α -ジメチルベンジル）フェニル）を用いた場合のプライマー膜厚とその図形分に対する割合と耐久性能との関係を示す線図、

第5図は実施例5のプラスチックレンズを取り付けたヘッドランプの断面図、

第6図は従来の表面硬化膜を備えたプラスチック部材の断面図である。

第 4 表

試験	(*a) 耐 擦 傷 性 (%)	(*b) 耐 磨 耗 性 (時間)
従 来 品	4.1 %	700 時間
実施例品	2.0 %	3,600 時間

*a テーパー摩耗試験

摩耗輪 CS-10F、荷重各500g

100回転後のヘイズ変化値

*b サンシヤインウニゾオメーター耐久時間

第4表より実施例のレンズは従来品に比し表面硬度が2.1倍、耐久性が5.4倍程度向上していることが判る。

（発明の効果）

以上説明してきたように、この発明の表面硬化膜を備えるプラスチック部材は、プライマー層に低ブリード性の紫外線吸収剤、好ましくは100℃の蒸気圧が 1×10^{-5} kPa以下のトリアゾール系紫外線吸収剤を表面硬化膜のプライマー層に含

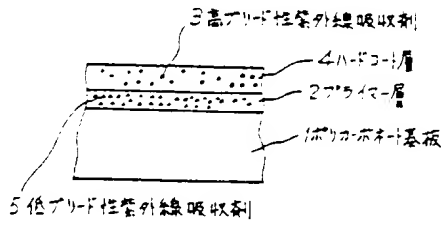
- 1…ポリカーボネート 2…プライマー層
- 3…高ブリード性紫外線吸収剤
- 4…ヘッドコート層
- 5…低ブリード性紫外線吸収剤
- 6…ヘッドランプ 7…レンズ基体

特許出願人 日産自動車株式会社

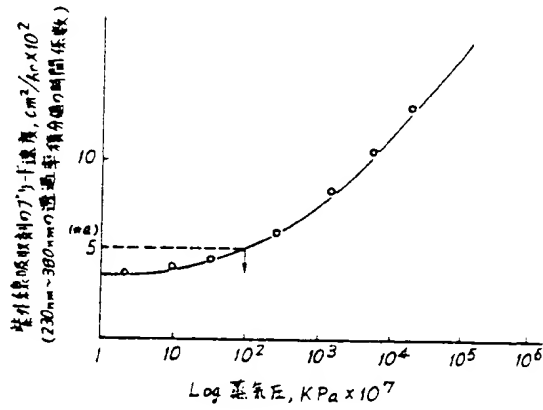
代理人弁理士 杉 村 暁 秀

同 弁理士 杉 村 規 作

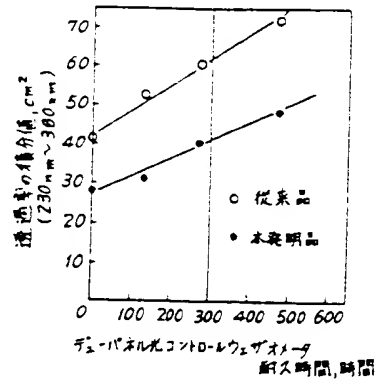
第 1 図



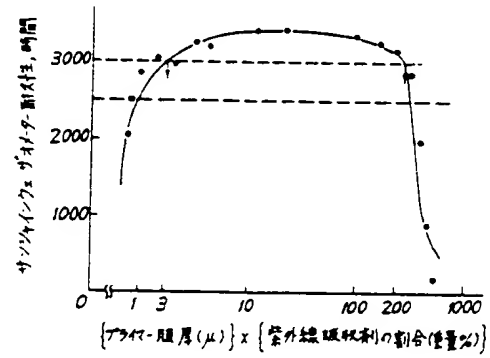
第 2 図



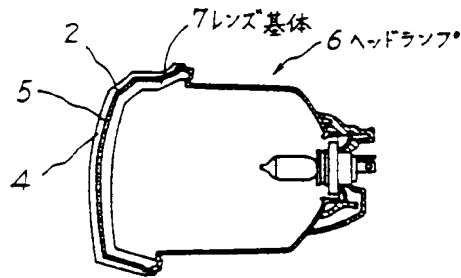
第 3 図



第 4 図



第 5 図



第 6 図

